

中学化学教学参考丛书



化学反应速度 和化学平衡

朱 福 森

33.8
54

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

化学反应速度和化学平衡

朱 福 森

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书
化学反应速度和化学平衡

朱 福 森

上海教育出版社
(上海永福路123号)

新华书店上海发行所发行 上海日历印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.375 字数 116,000

1980年2月第1版 1980年2月第1次印刷

印数 1—20,000本

统一书号: 7150·2235 定价: 0.42元

目 录

第一章 化学反应速度	1
第一节 引言	1
一、研究化学反应速度的重要性	1
二、化学反应速度的表示法	2
三、影响反应速度的因素	4
第二节 浓度对化学反应速度的影响	5
一、化学反应按照反应机理的分类	5
二、质量作用定律	6
三、各类反应的速度与浓度的关系	16
第三节 温度对反应速度的影响	23
一、温度与化学反应速度的关系	23
二、温度影响反应速度的原因	25
三、活化能的某些特性	32
第四节 链(锁)反应和爆炸	36
一、链反应	36
二、爆炸	38
第五节 影响复相反应速度的因素	39
第六节 催化剂对反应速度的影响	41
一、催化剂和催化作用	41
二、催化剂的特征	44
三、催化作用的机理	45
第七节 应用	55
问题和习题	58

第二章 化学平衡	61
第一节 化学平衡及其特点	61
一、可逆反应的特点	61
二、化学平衡的意义	62
三、化学平衡的特点	63
第二节 化学平衡状态的质量作用定律	64
一、质量作用定律	64
二、质量作用定律的几点说明	66
三、平衡常数的意义和特征	69
第三节 有关化学平衡的计算	70
第四节 化学平衡的移动	76
第五节 浓度对化学平衡的影响	78
第六节 压力对化学平衡的影响	82
第七节 温度对化学平衡的影响	86
第八节 催化剂与平衡的关系	89
第九节 平衡移动的总规律(勒·夏忒列原理)	90
第十节 应用	92
问题和习题	97
第三章 电解质溶液中的平衡(离子平衡)	101
第一节 弱电解质的电离平衡	101
一、电离常数	101
二、电离常数与电离度的关系——稀释定律	107
三、强电解质的电离和活度	108
四、影响电离平衡的因素	112
第二节 水的电离平衡	117
一、水常数(水的离子积)	117
二、水溶液的酸碱性	118
三、缓冲溶液	121

第三节 水解平衡	126
一、盐的水解	126
二、水解平衡	128
三、影响水解平衡的因素	136
第四节 难溶电解质饱和溶液中的平衡 (溶解平衡)	138
一、难溶电解质的溶解平衡与溶度积	138
二、影响难溶电解质溶解平衡的因素	142
三、溶度积原理	144
四、溶度积原理的应用	144
问题和习题	156
附录	162
表一 弱电解质的电离常数表	162
表二 难溶电解质的溶度积表	164

第一章 化学反应速度

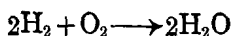
第一节 引言

一、研究化学反应速度的重要性

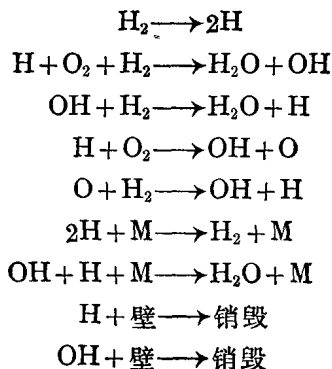
自然界里的化学反应,速度相差很大。有些进行得很快,在很短的时间(万分之一秒数量级)内就可完成,例如爆炸。有些进行得很慢,要几十年、几百年、几千年甚至几万年才能完成,例如地层里煤的形成、岩石的风化等。

化学反应速度是化学研究中的一件大事。工厂的生产效率在很大程度上取决于生产过程中所进行的化学反应的速度,钢筋水泥建筑物落成所需要的时间,主要决定于水泥的硬化(化学反应)速度,等等。不同的化学反应固然会有不同的反应速度,即使同一反应,如果条件不同,反应速度也会不同。例如,氢气和氧气在通常情况下混和时,两者的反应慢到不能觉察;但是当温度升高到 600°C 左右时,氢气和氧气就加速反应,以至发生爆炸。了解反应速度和反应条件的关系是极为重要的,因为掌握了这种关系,就有可能改变反应条件,控制化学反应的速度,提高生产率;对某些有害的化学反应,如金属腐蚀、橡胶老化等,就可以设法避免,或尽量降低反应速度,减少损失。

此外,化学反应常常具有复杂的反应机理。一般化学书中写的化学方程式只是表示化学反应的总结果。例如,氢气和氧气的反应,通常用下面的方程式表示:



实际上这个反应是相当复杂的链反应，反应机理是：



(式中“M”代表杂质，“壁”代表器壁)。这种表示反应机理的方程式，叫做动力学方程式。

由于化学反应速度和反应机理密切相关，因此反应机理也是研究化学反应速度中的重要内容。反应的机理明确以后，就有可能从理论上分析反应速度的特点。反之，确定反应机理在很大程度上又须借助于反应速度的研究，所以研究化学反应速度，可以更深入地了解物质相互作用的机理。这是研究反应速度在理论方面的意义。

化学中研究化学反应速度和反应机理的分支，叫做化学动力学。

二、化学反应速度的表示法

化学反应速度常用单位时间内反应物浓度的减小值或生成物浓度的增大值来表示。显然，单位时间内反应物浓度减小得愈多或生成物浓度增大得愈多，这个反应速度愈大。设有以下的反应：



开始时浓度(M):	1	1	0
1 分钟后的浓度(M):	0.8	0.6	0.6

则这反应的速度是:

用 A 表示: $v_A = 1 - 0.8 = 0.2M/\text{分}$

用 B 表示: $v_B = 1 - 0.6 = 0.4M/\text{分}$

用 C 表示: $v_C = 0.6 - 0 = 0.6M/\text{分}$

这里 v_A 是用物质 A 浓度的减小值表示的速度, v_B 和 v_C 分别是用物质 B 浓度的减小值和物质 C 浓度的增大值表示的速度。由上例可知, 同一反应在用不同的物质做标准时, 因为反应物、生成物的分子数由于当量关系可能不同, 所得反应速度的值是不同的。从以上方程式看出, 每消耗 1 分子 A, 必有 2 分子 B 消失, 3 分子 C 生成; 因此 B 浓度的减小值显然是 A 浓度减小值的 2 倍, 而 C 浓度的增大值是 A 浓度减小值的 3 倍。所以表示某一反应的速度时, 必须说明以反应中哪一个物质做标准。不过应该理解, 速度数值虽然不同, 但是这些数值所表示的意义是相同的, 正象物质的质量用不同的质量单位来表示一样。对上述反应来说, 消耗 1 分子 A 和消耗 2 分子 B 或生成 3 分子 C 所需的时间并无不同, 所以 v_A 、 v_B 、 v_C 的值虽然各不相同, 而三者的意义是完全一样的。

一般说来, 在整个反应过程中, 反应不是以同样的速度进行的。如果反应在 t_1 到 t_2 的时间内, 某反应物或生成物的浓度从 c_1 变成 c_2 , 这反应在 t_1 到 t_2 这段时间内的速度是:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1-1)$$

如果用反应物的浓度变化表示反应速度时, 式 1-1 中的分子 ($c_2 - c_1$) 为负值 (因为反应物的浓度在减小), 由于反应速度应

该是正值,所以分式的前面应该采用负号,使反应速度成为正值;如果用生成物的浓度变化来表示反应速度时, $(c_2 - c_1)$ 是正值,就应该采用正号。反应速度随时间的消逝而变更(因为反应物的浓度在改变),因此上式所表示的速度只是在 t_1 到 t_2 时间内的平均速度。

要准确地表示化学反应在某一特定时刻的反应速度,应采用瞬时速度:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (1-2)$$

瞬时速度是反应物或生成物浓度对时间的变化率。

三、影响反应速度的因素

反应的速度由很多因素决定,例如反应物的浓度、反应时的温度、反应的介质(采用什么做溶剂)、催化剂、光效应、伦琴射线和放射性辐射的效应、超声波的化学效应、多相反应中反应物的接触面积及各物质的扩散速度等等。这些因素都可以人为地加以改变,因此叫做可变因素。研究可变因素对反应速度的影响及其规律性是极为重要的,因为掌握了这些规律以后,人们才能控制反应的速度。

当然,化学反应速度更主要的决定因素是反应物的性质。各种物质的结构不同因此有不同的性质。在相同的条件下将不同的物质组合时,反应的速度也各不相同。以氟、氯、溴、碘与氢气的反应为例,虽然氟、氯、溴、碘的化学性非常相似,但它们的结构存在着差别,因此它们与氢气反应的速度也不同。此外,反应速度与反应的类型也有密切的关系。例如,离子间的互换反应(如中和反应、沉淀反应等)常常是很快的,而有机物分子间进行的反应往往是较慢的,等等。然而,对于某一特定的化学反应来说,其反应物和反应所属类型都是固定的,因

此这两个因素叫做不变因素。以下将着重讨论几种重要可变因素对反应速度的影响。

第二节 浓度对化学反应速度的影响

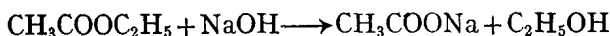
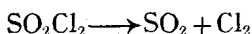
一、化学反应按照反应机理的分类

化学反应速度和浓度有关，而这种关系又和反应机理密切相关。因此，在研究反应速度和浓度的关系之前，有必要对不同机理的各种反应作初步了解。

按照反应机理的不同，化学反应可分为以下几类：

1. 简单反应

指一步完成、且无副反应的化学反应。例如：



这两个反应都是一步完成的，没有副反应，所以它们都是简单反应。简单反应又可分为一级反应、二级反应等等，这将在本节三中叙述。在化学反应中，简单反应是不多见的。

2. 复杂反应

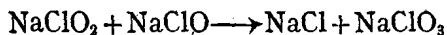
指由两个或多个简单反应构成的化学反应。在复杂反应中的每一个简单反应，叫做单元反应或基元反应。根据反应机理的不同，复杂反应又可分为连续反应、平行反应、可逆反应、链反应、光化反应等等，它们分别有下列特点：

(1) 连续反应 这是分步进行的反应，其中前一步反应的产物就是后一步反应的反应物，这样经过几步才达到最后结果。例如 NaClO 在碱性溶液中的分解反应：



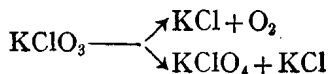
这个反应实际上分以下两步进行：





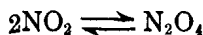
所以它是一个连续反应, 其中 NaClO_2 是中间产物。连续反应是较常见的, 反应方程式中反应物分子数为 3 个或 3 个以上的反应, 一般都是连续反应。

(2) 平行反应 一种或多种反应物能够同时向不同的方向进行的反应, 叫做平行反应。例如:



其中部分氯酸钾依照上一方式分解, 另外一部分氯酸钾依照下一方式分解。平行反应中各反应的速度相差很大时, 速度大的反应叫主反应, 其余的反应叫副反应。

(3) 可逆反应 即由两个同时进行的、方向相反的反应所构成的复杂反应。例如:



假定其中向右进行的叫正反应, 向左进行的叫逆反应。可逆反应也是常见的复杂反应。

(4) 光化反应 指在光的作用下所进行的化学反应。例如, 氢气与氯气的混合物在强光照射下引起的爆炸。植物在阳光作用下进行的光合作用, 是最重要的光化反应。

链反应将在第四节中叙述。

二、质量作用定律(又叫反应速度定律)

1. 定律的涵义及其数学表示法

实验可以证明, 化学反应速度与反应物的浓度有关。

实验一 以 KHSO_3 与不同浓度的 KIO_3 作用

仪器 烧杯(150 毫升)四只

试剂 KHSO_3 或 NaHSO_3 溶液 (0.01M), KIO_3 溶液 (1%), 淀粉溶液。

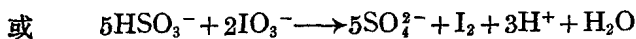
准备 取烧杯四只,分成两组,按表 1-1 所示的数量加入溶液。

表 1-1

烧杯组	烧 杯 甲		烧 杯 乙	
	KHSO ₃ 溶液	淀粉溶液	KIO ₃ 溶液	水
1	50毫升	10毫升	50毫升	0
2	50毫升	10毫升	25毫升	25毫升

操作 把 1、2 两组烧杯(烧杯甲和乙)里的溶液同时分别混和。然后观察哪一组溶液先呈现蓝色。

分析 KHSO₃ 和 KIO₃ 进行的反应是:



这个反应在进行时有一个潜伏期, 即从反应物混和起到生成产物(出现蓝色), 有一段时间。因此这反应的速度可以借潜伏期的长短来量度, 潜伏期短(即溶液变色快), 表示反应速度大, 潜伏期长则相反。

按表 1-1 所列数据进行的实验, 显示反应速度与 KIO₃ 浓度的关系。如果使 KIO₃ 溶液的浓度固定, 而改变 KHSO₃ 溶液的浓度, 同样可显示反应速度与 KHSO₃ 浓度的关系。

本实验操作简单, 试剂易得, 现象明显, 且花时间少, 作为演示实验, 效果很好。但要注意以下两点:

(1) 反应的速度应适当控制。反应过快, 两组溶液的速度差别不显著, 反应过慢, 花时间长, 观看者注意力会分散。最好使反应快的一组潜伏期控制在 10~15 秒, 而慢的一组潜伏期控制在 20~30 秒。控制反应速度的方法是改变溶液的浓度, 如潜伏期太短, 可将溶液适当冲稀, 否则使溶液加浓。总

之,不必拘泥于前面指定的浓度,而以潜伏期合适为准。

(2) 应该在当天上课前调节潜伏期。因为这个反应的速度随溶液酸度的提高而增大。而 KHSO_3 极易被空气中的氧气氧化成 KHSO_4 , 使溶液的酸度增大(因为 H_2SO_4 的酸性大于 H_2SO_3)。因此,同浓度的 KHSO_3 溶液,新配制时反应较慢,放置后反应会有不同程度的加快。因此,不能过早地做好调节潜伏期的工作(如实验的前一天)。

实验二 以不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 H_2SO_4 作用

仪器 烧杯(250 毫升) 20 只, 量筒(100 毫升) 3 只, 秒表 1 只。

试剂 H_2SO_4 溶液(0.1M), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(0.1M)。

准备 将 20 只烧杯分成 10 组(每组为甲、乙两个烧杯), 每个烧杯贴上标签。按表 1-2 所示, 将所需的溶液加入各个烧杯。

表 1-2 不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 H_2SO_4 作用的相对速度
(V 表示体积)

烧杯组	烧杯甲	烧杯乙		开始浑浊 所需时间 t (秒)*	v 相对 $\left(\frac{1}{t}\right)$
	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (0.1M)	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (0.1M)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$		
1	100 毫升	100 毫升	0 毫升	42.9	0.0233
2	100 毫升	90 毫升	10 毫升	47.9	0.0209
3	100 毫升	80 毫升	20 毫升	54.0	0.0185
4	100 毫升	70 毫升	30 毫升	61.8	0.0162
5	100 毫升	60 毫升	40 毫升	72.3	0.0138
6	100 毫升	50 毫升	50 毫升	86.6	0.0115
7	100 毫升	40 毫升	60 毫升	108	0.00926
8	100 毫升	30 毫升	70 毫升	140	0.00714
9	100 毫升	20 毫升	80 毫升	216	0.00463
10	100 毫升	10 毫升	90 毫升	493	0.00203

* t 随实验时的温度不同而有所差异。

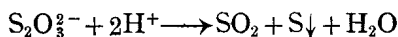
操作 取出第一组烧杯。手持秒表，将这组的两个烧杯中的溶液混和，同时启动秒表。注意观察溶液中的反应情况。待溶液开始出现浑浊，立即停住秒表，将秒表上指示的时间记录下来。

按同法进行实验，观察各组溶液出现浑浊现象所需的时间，并做好记录。

分析 本实验中进行的化学反应是：



或



这个反应的速度可借反应中生成硫(使溶液浑浊)所需的时间长短来量度。显然，反应速度愈大，则使溶液开始浑浊所需的时间愈短，即反应的速度与时间 t 成反比：

$$v \propto \frac{1}{t}$$

$\frac{1}{t}$ 叫做相对速度，以 $v_{\text{相对}}$ 表示。表 1-2 列出一实验的结果和由此算出的相对速度。从这些数据可见，上述实验中的每一组溶液的总容积都是 200 毫升，其中 H_2SO_4 溶液的体积都是 100 毫升，因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积愈大(或水的体积愈小)，则它的浓度也愈大。以上实验的结果可用下图表示(以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的最高浓度作 100)：

由此可见，这反应的速度与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度成正比。

上面介绍了两个实验，实验一阐明了反应速度与反应物浓度的定性关系，实验二表明了反应速度与反应物浓度的定量关系。在总结大量实验的基础上，得出了以下的规律：在简单反应中，假定浓度以外的条件固定，则化学反应的速度与各反应物的浓度成正比。例如在简单反应



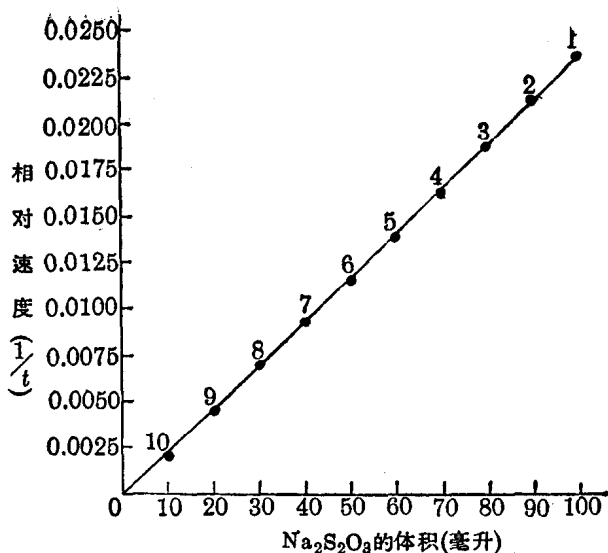


图 1-1 反应速度与浓度的关系(斜线上数字表示烧杯组)

中, 如果其他条件不变, 反应的速度与反应物 A 的浓度成正比, 也与反应物 B 的浓度成正比。这种反应速度与反应物浓度间的定量关系叫做质量作用定律。

质量作用定律也可用数学形式来表示。如对上述的简单反应而言, 按照质量作用定律, 该反应的速度与 A 的浓度(以 $[A]$ 表示)成正比, 与 B 的浓度($[B]$)也成正比, 这种关系可表示如下:

$$v \propto [A], v \propto [B]$$

因此

$$v \propto [A][B]$$

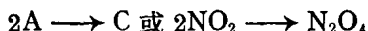
或

$$v = k[A][B]$$

这就是质量作用定律应用于上述反应所得的数学式, 式中 k 是比例常数, 它不随浓度变更, 叫做速度常数。对于不同的反

应, k 值也就不同。 k 的实际数值可令各反应物的浓度都等于 1 (即上式中 $[A]$ 、 $[B]$ 都为 $1M$) 时由实验测得, 因此 k 又叫反应比速。

对于同种分子相互碰撞而引起的化学反应, 如



上面质量作用定律的数学式仍可适用。但是这里两个分子相同, 即 $[A] = [B]$, 所以 $[A][B] = [A]^2$

$$v = k[A]^2 \text{ 或 } v = k[NO_2]^2$$

因此要取反应式中参加反应的分子数作为浓度的指数。

将以上的讨论推广, 质量作用定律应用于以下的化学反应 (如果是简单反应的话)



时, 反应的速度是

$$v = k[A]^m \cdot [B]^n \quad (1-3)$$

这就是质量作用定律的普遍数学式。

总结上述, 质量作用定律可以比较完整地表述如下: 在简单反应中, 当其他条件不变时, 反应速度与反应物浓度 (以反应式中的系数为其方次) 的乘积成正比。

2. 质量作用定律的分析

质量作用定律所示的反应速度与反应物浓度的关系, 很容易从气体分子运动学说得到说明。反应物分子间要发生作用, 首先应该使它们接触, 只有这样, 才有可能使电子从一个分子转移到另一分子, 或者使分子间发生原子、离子或原子团的交换; 因此, 分子碰撞是引起作用的先决条件, 而反应速度应与反应物分子间的碰撞频率 (单位时间内碰撞的次数) 有关。也就是说, 单位时间内反应物分子间碰撞的次数愈多, 起作用的分子数就愈多, 反应就愈快; 否则反应就愈慢。